

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-273657

(43)Date of publication of application : 13.10.1998

(51)Int.Cl.

C09K 11/64
C03C 8/02
C04B 41/86
C04B 41/89
C09K 11/02
C09K 11/08

(21)Application number : 09-128056

(71)Applicant : NARUMI CHINA CORP

(22)Date of filing : 30.04.1997

(72)Inventor : SUGITA KATSUSHI
SUZUKI MASAHIKO
MATSUYAMA SHIROHITO

(30)Priority

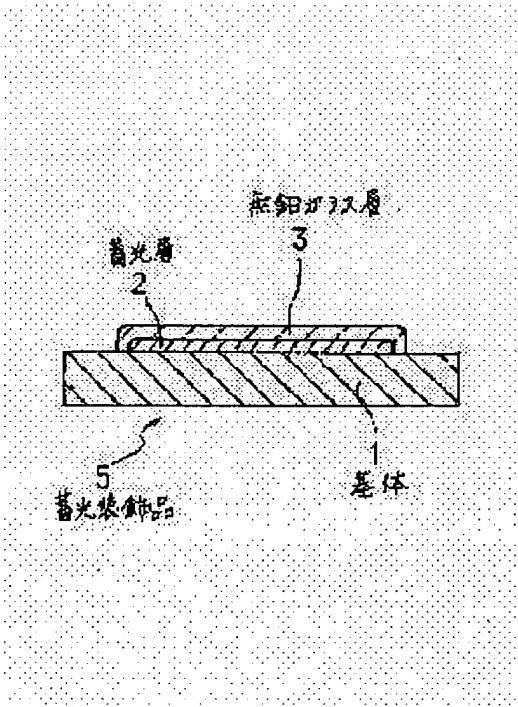
Priority number : 09 53805 Priority date : 31.01.1997 Priority country : JP

(54) LIGHT STORING ADORNMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light storing adornment capable of using in outdoors, excellent in light storing properties, heat resistance, water resistance, surface flatness, stain resistance and fanciness.

SOLUTION: This light storing adornment is obtained by forming a light storing layer 2 containing a light storing fluorescent agent and a lead free glass frit on the surface of a substrate 1 and coating the surface of the light storing layer 2 with a lead free glass. The light storing layer preferably contains 35-95 pts.wt. of the light storing fluorescent agent, 65-5 pts.wt. of the lead free glass frit, where the thickness of the light storing layer is 30-800 μm , and thickness of the lead free glass layer is 10-300 μm . An earthenware, a porcelain, a glass, a crystallized glass, a vitreous enamel, etc., are used as the substrate 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The light storage accessories characterized by covering the front face of this luminous layer with a nonlead glass layer while coming to form the luminous layer containing phosphorescent powder and a nonlead glass frit on the surface of a base.

[Claim 2] It is the light storage ornament characterized by 35 - 95 weight section and a nonlead glass frit consisting [phosphorescent powder] of the 65 - 5 weight section in claim 1, as for the above-mentioned luminous layer.

[Claim 3] They are the light storage accessories characterized by the thickness of the above-mentioned nonlead glass layer being the same as the particle size of the above-mentioned phosphorescent powder in claim 1 or 2, or being larger than this particle size.

[Claim 4] They are the light storage accessories characterized by the thickness of the above-mentioned luminous layer being 30-800 micrometers in any 1 term of claims 1-3.

[Claim 5] They are the light storage accessories characterized by the thickness of the above-mentioned nonlead glass layer being 10-300 micrometers in any 1 term of claims 1-4.

[Claim 6] They are the light storage accessories characterized by the above-mentioned base being either earthenware, porcelain, an enamel, glass or glass ceramics in any 1 term of claims 1-5.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Application of the Invention] This invention relates to the light storage accessories which were excellent in usable thermal resistance and an usable water resisting property, and surface smooth nature out of indoor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Phosphorescent is the property to accumulate a fluorescent lamp and the light energy of sunrays and to hold afterglow in darkness. A light storage safety panel is one of those used this technique, for example. Light storage safety panels are evacuation and a leading sign, a relief indicator, risk, a prohibition sign, etc., and these apply phosphorescent powder to the front face of the base which consists of synthetic resin, such as a vinyl chloride, chiefly, and form a luminous layer in it. Moreover, the phosphorescent wall covering material which applied phosphorescent powder to wall covering materials, such as synthetic resin and paper, is proposed by JP,4-51405,A as a light storage ***** safety sign. As the above-mentioned phosphorescent powder, there is zinc sulfide powder which emits the former, for example, fluorescence.

[0003]

[Problem(s) to be Solved] However, the above-mentioned conventional phosphorescent members are combustibles, such as a wall covering material made of synthetic resin and paper. Therefore, although a luminous layer demonstrates validity as a safety sign at the time of sudden interruption to service when a luminous layer is made to form in these front faces and a light storage safety panel is produced, in case of a fire, a luminous layer is fused or burned down with a combustible, and the effectiveness as a safety sign is not acquired.

[0004] Moreover, in case synthetic resin etc. burns, it has a possibility that smoke harmful to the body may occur and an evacuation person may encounter damage by this smoke. Moreover, even if it forms a luminous layer in the front face of the ceramic plate which is incombustibles with synthetic resin, the problem of melting, it being burned down, and not demonstrating the effectiveness, but harmful smoke occurring produces like the above the luminous layer formed with synthetic resin in case of a fire.

[0005] So, in order to acquire a safe light storage ornament object, it is possible to make a luminous layer nonflammable by applying phosphorescent powder with a glass frit and being burned on the ceramic substrate which is incombustibles. For example, it is proposed [that it is various in recent years and] also about the ceramic product which used phosphorescent powder. For example, in JP,60-226959,A, the tile in which the synthetic-resin layer which contains phosphorescent powder on the surface of a ceramic tile was formed is proposed.

[0006] However, when phosphorescent powder is calcinated in an oxidizing atmosphere, it has a possibility that the light storage force may become very weak. Therefore, when phosphorescent powder can be burned on bases, such as ceramics, as it is in air, a luminous layer with the light storage effectiveness cannot be formed.

[0007] Then, mixing a cover coat and calcinating as a means to calcinate without oxidizing phosphorescent powder, is proposed (JP,58-173182,A, JP,8-165140,A). However, in the case of a cover coat, it must calcinate from 30 minutes at least at an elevated temperature 1000 degrees C or more for 1 hour. Moreover, a fluorescence luminous object is weak also to the elevated temperature of it being not only easy to oxidize but long duration. Therefore, when phosphorescent powder is mixed with a cover coat and calcinated, there is a problem that sufficient light storage effectiveness is not acquired.

[0008] Furthermore, in the case of a cover coat, it is effective in a wrap in the whole front face of a base at a luminous layer, but on the surface of a base, a delicate alphabetic character or a delicate pattern cannot be selectively formed by the luminous layer, or a luminous layer and the ornament layer which is not ***** cannot be made free, and cannot be divided. Moreover, it is difficult to form a luminous layer in arbitrary thickness free.

[0009] Moreover, if phosphorescent powder is impalpable-powder-ized, phosphorescent will fall and it will lose phosphorescent depending on the case. Therefore, phosphorescent powder is burned on a base with a comparatively large condition with a mean particle diameter of about 5-50 micrometers, without carrying out pulverization. However,

when the phosphorescent powder which has not carried out pulverization is used, the surface smooth nature of light storage accessories is not obtained, but dirt tends to adhere.

[0010] Furthermore, phosphorescent powder has a weak water resisting property. Therefore, it cannot be used to the outdoors or the pool which have a possibility of touching water after phosphorescent powder has been exposed.

[0011] This invention tends to offer the light storage accessories which were excellent in usable thermal resistance and an usable water resisting property, and surface smooth nature out of indoor in view of this conventional trouble.

[0012]

[***** of a technical problem] Invention of claim 1 is light storage accessories characterized by covering the front face of this luminous layer with a nonlead glass layer while coming to form the luminous layer containing phosphorescent powder and a nonlead glass frit on the surface of a base.

[0013] In this invention, what should be observed most is having covered the luminous layer containing phosphorescent powder and a nonlead glass frit with the nonlead glass layer.

[0014] Next, an operation and effectiveness of this invention are explained. The light storage accessories of this invention have covered the luminous layer containing phosphorescent powder with the nonlead glass layer. Therefore, in case these are calcinated to a base, oxidation of phosphorescent powder can be controlled. So, even if it calcinates by the oxidizing atmosphere, the light storage effectiveness is not lost. Therefore, the light storage accessories of this invention can acquire the light storage effectiveness equivalent to baking before, and are excellent in thermal resistance.

[0015] Moreover, the luminous layer is covered with the nonlead glass layer. Therefore, since the light storage accessories of this invention are soaked neither in air nor water, they can control oxidation of phosphorescent powder. Therefore, the light storage accessories of this invention can be used, without the light storage effectiveness falling also at the outdoors or the waterside.

[0016] Moreover, as a glass layer which covers a luminous layer, when owner lead glass is used, phosphorescent powder is discolored in black and there is a possibility that phosphorescent may fall. However, in this invention, since the luminous layer is covered with the nonlead glass layer which does not contain lead, it demonstrates phosphorescent [which a luminous layer was not discolored in black and was excellent].

[0017] Furthermore, since the luminous layer is covered with the nonlead glass layer, there is no front face of light storage accessories with ZARA ***** , and it is excellent in rear-face smooth nature. Therefore, dirt cannot adhere to a front face easily. Moreover, even when dirt adheres, dirt can be removed easily [wiping off etc.] and resistance to contamination is strong.

[0018] A luminous layer is formed by imprinting with the transfer paper which formed by direct printing, the spray, or brush coating on the base, or was prepared beforehand. Therefore, it can form in the part of arbitration in the magnitude and the form of arbitration. Moreover, patterns, such as a pattern and an alphabetic character, can also be expressed. Furthermore, a luminous layer or a nonlead glass layer can form the thickness chosen as arbitration.

[0019] Thus, according to this invention, the light storage accessories which were excellent in phosphorescent [usable] and thermal resistance, a water resisting property, surface smooth nature, resistance to contamination, and fanciness out of indoor can be offered.

[0020] Next, as for the above-mentioned luminous layer, it is desirable like invention of claim 2 that 35 - 95 weight section and a nonlead glass frit consist [phosphorescent powder] of the 65 - 5 weight section. Thereby, it can demonstrate phosphorescent [outstanding]. On the other hand, when phosphorescent powder is under 35 weight sections, or when a nonlead glass frit exceeds 65 weight sections, there is a possibility that a light storage operation of a luminous layer may become weak. Moreover, when phosphorescent powder exceeds 95 weight sections, or when nonlead glass frits are under 5 weight sections, phosphorescent powder oxidizes and there is a possibility that a luminous layer may whiten and the light storage effectiveness may not be acquired. Still more preferably, phosphorescent powder is 40 - 90 weight section, and a nonlead glass frit is 60 - 10 weight section. If it is this range, the more excellent light storage effectiveness will be acquired.

[0021] Like invention of claim 3, the thickness of the above-mentioned nonlead glass layer is the same as the particle size of the above-mentioned phosphorescent powder, or it is desirable that it is larger than this particle size. The particle size of the above-mentioned phosphorescent powder means the mean particle diameter of phosphorescent powder here. Thereby, a nonlead glass layer will cover the whole front face of phosphorescent powder, and the surface smooth nature of a luminous layer, thermal resistance, and its water resisting property improve further.

[0022] As for the thickness of the above-mentioned luminous layer, like invention of claim 4, it is desirable that it is 30-800 micrometers. When thinner than 30 micrometers, there is a possibility that sufficient light storage effectiveness may not be acquired. Moreover, in being thicker than 800 micrometers, the light storage effectiveness which human being can recognize serves as saturation, and there is a possibility that improvement in the further light storage effectiveness may not be obtained. Moreover, since a lot of expensive phosphorescent powder is needed, there is a possibility that the cost of light storage accessories may become high. It is the range of 50-500 micrometers still more

preferably. If it is this range, formation of a luminous layer is easy and can acquire sufficient light storage effectiveness.

[0023] As for the thickness of the above-mentioned nonlead glass layer, like invention of claim 5, it is desirable that it is 10-300 micrometers. Thereby, a light storage operation of light storage accessories can be demonstrated effectively. As mentioned above, it is necessary to make larger than the particle size of phosphorescent powder thickness of the nonlead glass layer which covers a luminous layer. Therefore, in being thinner than 10 micrometers, there is a possibility that phosphorescent powder cannot fully be covered. Moreover, in being thicker than 300 micrometers, there is a possibility that improvement in the light storage effectiveness may not be obtained. From the particle size of the phosphorescent powder covered, the thickness of a nonlead glass layer is 20-300 micrometers preferably. If it is this range, phosphorescent powder can fully be covered.

[0024] As for the mean particle diameter of the above-mentioned phosphorescent powder, it is desirable that it is 5-50 micrometers. Thereby, the outstanding light storage operation can be demonstrated. On the other hand, in the case of less than 5 micrometers, there is a possibility that a light storage operation of a luminous layer may fall. Moreover, in exceeding 50 micrometers, there is a possibility that the surface smooth nature of light storage accessories may fall.

[0025] As the above-mentioned phosphorescent powder, ingredients, such as europium, a thing which added the dysprosium, and a thing which added copper and cobalt as an activator to zinc sulfide, are in ulmin acid strontium and a calcium aluminate as an activator.

[0026] The above-mentioned nonlead glass frit plays a role of adhesives which connect phosphorescent powder in a luminous layer. As for this nonlead glass frit, it is desirable to use the glass frit of the HOUKEI acid system which contains neither lead nor cadmium, the glass frit of a soda lime system, the glass frit of an aluminosilicate system, the glass frit of a borate system, the glass frit of a phosphate system, the glass frit of an aluminate system, etc.

[0027] As for the above-mentioned nonlead glass layer, it is desirable to consist of the same presentation as the above-mentioned nonlead glass frit which contains neither lead nor cadmium. Thereby, it can calcinate at the low temperature around 800 degrees C, and a good enveloping layer can be formed.

[0028] Moreover, like invention of claim 6, as for the above-mentioned base, it is desirable that they are either earthenware, porcelain, an enamel, glass or glass ceramics, and a ceramic etc. can also be used besides these.

[0029] The above-mentioned base is not restricted to a plate and means what has the configuration of the body itself used as the above-mentioned light storage ornament object (for example, configuration of an eating-and-drinking machine and a vase). As an example of an application of these light storage accessories, there are electric tools, such as a safety panel, an eating-and-drinking machine, an enamel chitin, a cooking tool, a pan, a vase, an ornament, a toy, a sanitary ware, and an insulator, a tile, a fine-ceramics functional material, etc., for example.

[0030] In manufacturing the light storage accessories of this invention, a luminous layer is first formed in the front face of the base of a request configuration. That is, phosphorescent powder, a nonlead glass frit, and an organic binder are mixed; and a phosphorescent powder content paste is produced. A luminous layer is formed on the surface of a base with whether on a base, this phosphorescent powder content paste is screen-stenciled directly, or is applied with pen, it is applied by a spray etc. or a transfer paper is produced and it imprints on a base, and a means.

[0031] Next, a nonlead glass layer is formed on the surface of a luminous layer. That is, a nonlead glass frit and an organic binder are mixed, a nonlead glass paste is produced, and a nonlead glass layer is formed by whether it screen-stencils directly on the above-mentioned luminous layer, or applies with pen, it applies by a spray etc. or it imprints to the luminous layer which produced the transfer paper and was produced on the base, and coat means forming. Then, these are calcinated at the temperature more than the glass temperature of a glass frit (for example, 600 degrees C - 850 degrees C), and light storage accessories are obtained.

[0032] It is desirable to dry in ordinary temperature, to make a nonlead glass layer form subsequently to this luminous layer top, after forming a luminous layer on the above-mentioned base, and to calcinate after that. Thereby, the count of baking can be reduced and cost can be reduced. In addition, as an organic binder contained in an above-mentioned phosphorescent powder content paste and an above-mentioned nonlead glass paste, a carboxymethyl cellulose (henceforth CMC), methyl cellulose, ethyl cellulose, acrylic resin, butyral resin, etc. can be used, for example.

[0033]

[Embodiment of the Invention]

The light storage accessories concerning the example of an operation gestalt of example of operation gestalt 1 this invention are explained using drawing 1. As shown in drawing 1, the light storage accessories 5 of this example form a luminous layer 2 in the front face of a base 1, and cover the front face with the nonlead glass layer 3. A luminous layer 2 contains phosphorescent powder and a nonlead glass frit. The tile made from porcelain is used as a base 1.

[0034] Next, the manufacture approach of light storage accessories is explained. First, the phosphorescent fluorescence agent 50 weight section, the nonlead glass frit 50 weight section, and the organic binder 60 weight section were mixed, and the phosphorescent powder content paste was produced. Phosphorescent powder used what added europium and a dysprosium as an activator for ulmin acid strontium. As a nonlead glass frit, the glass frit of the HOUKEI acid system

which contains neither lead nor cadmium was used. As an organic binder, what dissolved acrylic resin in the organic solvent was used. Next, this phosphorescent powder content paste was printed by screen-stencil on the front face of the tile made from porcelain, and the luminous layer was formed and it dried.

[0035] Next, the nonlead glass frit and the organic binder were mixed and the nonlead glass paste was produced. A nonlead glass frit consists of glass of the HOUKEI acid system which contains neither lead nor cadmium. As an organic binder, what dissolved acrylic resin in the organic solvent was used. Subsequently, this nonlead glass paste was printed by screen-stencil on the above-mentioned luminous layer, and the nonlead glass layer was formed.

[0036] By the oxidizing atmosphere, 840 degrees C was held for 10 minutes, this was calcinated, and light storage accessories were obtained. At this time, the nonlead glass layer was in the condition which covered not only the front face of a luminous layer but the side face. Moreover, the thickness of 200 micrometers and a nonlead glass layer of the thickness of the luminous layer in phosphorescent accessories was 100 micrometers.

[0037] Thus, even if it put the obtained light storage accessories concerning this example to the flame, they did not have degradation, and even if it carried out long duration immersion into high temperature hot water, it demonstrated phosphorescent [which does not have change of what, either and was excellent]. Moreover, the front face was smooth like the usual porcelain tableware.

[0038] Moreover, the light storage accessories of this example were stuck on the wall surface of the interior of a room and a subway at fixed interval. And it was left for 30 minutes under the brightness (for example, 1000 luxs) of the lighting currently generally used for light storage accessories, and lighting was erased after that. Consequently, the tile maintained afterglow and has recognized it clearly also by human being's eyes. The time amount which can be recognized was about 4 hours.

[0039] The light storage accessories of the example of two examples of an operation gestalt are light storage safety panels, as shown in drawing 2. That is, the pattern 11 which consists of the alphabetic character in which the above-mentioned light storage accessories 51 express a safety sign with the front face of a base 10, a graphic form, a notation, etc. is formed. This pattern 11 consists of a green paints layer 40. The margin 12 around a pattern 11 is formed of the luminous layer 20 (refer to drawing 5). As for the luminous layer 20, the front face is covered with the nonlead glass layer 30. The tile made from porcelain is used as a base 10.

[0040] Next, the manufacture approach of the light storage accessories of this example is explained. First, as shown in drawing 3, green paints were screen-stenciled on the front face of a base 10, and the pattern 11 was formed in it in the paints layer 40 with a thickness of 10 micrometers. Subsequently, as shown in drawing 4, the same phosphorescent material content paste as the example 1 of an operation gestalt was screen-stenciled into the part of a margin 12 in the front face of a base 10, and the luminous layer 20 with a thickness of 100 micrometers was formed in it.

[0041] Subsequently, as shown in drawing 5, the nonlead glass paste was screen-stenciled on the front face of a luminous layer 20, and the nonlead glass layer 30 with a thickness of 90 micrometers was formed in it. Subsequently, by the oxidizing atmosphere, 840 degrees C was held for 10 minutes, and these were calcinated. By calcinating, the nonlead glass layer flowed and covered the side face of a luminous layer 20. By the above, the above-mentioned light storage accessories 51 shown in drawing 2 were obtained.

[0042] The margin 12 which the light storage accessories of this example become from a luminous layer 20 held afterglow in darkness, and a role of a safety sign was played. Moreover, it was usable out of indoor and excelled also in thermal resistance, a water resisting property, and surface smooth nature.

[0043] Moreover, the light storage accessories of this example were stuck on the wall surface of the interior of a room and a subway at fixed interval. And it was left for 30 minutes under the brightness (for example, 1000 luxs) of the lighting currently generally used for light storage accessories, and lighting was erased after that. Consequently, in darkness, the tile maintained afterglow and has recognized it clearly by human being's eyes. The time amount which can be recognized was about 4 hours.

[0044] Also when a power source is shut off and it becomes impossible from this on the occasion of urgent blame of an earthquake etc. illuminating the light storage accessories of this example, it turns out that it can fully be used as a guidepost of urgent blame. In addition, although the paints layer 40 is green in this example, all colors can be given by changing the class of paints.

[0045] The light storage accessories of the example of three examples of an operation gestalt are lighting fitting which was able to be burned in the pattern formed by the luminous layer 200, as shown in drawing 6. That is, the above-mentioned light storage accessories 52 form the vignette 110 in the front face of a base 100. This vignette 110 is formed from the luminous layer 200. Moreover, as shown in drawing 7, as for the luminous layer 200, the front face is covered with the nonlead glass layer 300. As a base 100, it consists of milky glass and the configuration is a hat (cap) mold.

[0046] In manufacturing the above-mentioned phosphorescent lighting fitting, the luminous layer which consists of the phosphorescent powder 70 weight section and the low-melt point point nonlead glass frit 30 weight section was printed on the pasteboard for an imprint by screen-stencil. Furthermore, the nonlead glass layer was printed so that a luminous

layer might be covered, and the transfer paper which consists of a nonlead glass layer of 70-micrometer thickness on the luminous layer of 70-micrometer thickness was produced. The produced light storage transfer paper was imprinted to the base, it heat-treated at about 600 degrees C for 10 minutes, and the globe 53 for lighting was obtained. The globe 53 for lighting concerned was used as installation and the light storage accessories 52 of this example at the body 54 of lighting fitting. In drawing 6, a sign 549 is the foot of lighting fitting.

[0047] Lighting was erased after turning on the light storage decorative illumination instrument of this example with the incandescent lamp of 20W for 20 minutes. Consequently, at the time of burning, in darkness, the vignette 110 which did not look almost and which was formed by the luminous layer 200 showed afterglow skillfully, and emerged. Moreover, the light storage accessories 52 of this example have thermal resistance sufficient as lighting fitting, and were excellent also in a water resisting property, surface smooth nature, and fanciness. In addition, in this example, although the front face of a base 100 was made into opalescence, it can also be colored.

[0048] (Example 1 of an experiment) In this example, as shown in a table 1, the light storage operation of light storage accessories was evaluated. The mixing ratio of phosphorescent powder and a nonlead glass frit was changed, the luminous layer was formed in the base front face, and the front face was covered with the nonlead glass layer. Others are the same as that of the example 1 of an operation gestalt. The obtained light storage accessories were made into samples 1-10.

[0049] Viewing estimated these light storage operations. The assessment approach left these under 1000 luxs for 30 minutes, erased lighting after that and left it for 30 minutes. The case where O and a profile have checked vacantly the case where O and a profile are able to be clearly checked for the case where skillful afterglow is presented about the light storage operation at that time was made as **, and the case where there was no **** was made into x for afterglow. The obtained assessment result was shown in a table 1. As known in this table, the light storage operation was accepted about all light storage accessories. Moreover, especially the samples 3-8 had the outstanding light storage effectiveness.

[0050]

[A table 1]

表1 ; 蓄光作用

| 試料 No. | (重量%) | | | | | | | | | |
|-----------|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 蓄光性粉末 | 30 | 35 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 95 | 99 |
| 無鉛ガラスフリット | 70 | 65 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 5 | 1 |
| 蓄光作用 | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ |

[0051] (Example 2 of an experiment) In this example, it examined about the content ratio of the phosphorescent powder in a luminous layer, and the light storage operation. The luminous layer which consists of the phosphorescent powder 30 weight section and the nonlead glass frit 70 weight section was formed in the base, and this was made into the sample 11. Moreover, the luminous layer which consists of the phosphorescent powder 40 weight section and the nonlead glass frit 60 weight section was formed in the base, and this was made into the sample 13. The luminous layer of the samples 11 and 13 in this example is the same presentation as the luminous layer of the samples 1 and 3 in the above-mentioned example 1 of an experiment.

[0052] First, when the luminous layer of a sample 11 was thickened to the thickness of about 300 micrometers, it demonstrated phosphorescent. moreover, when thickened to the thickness of about 500 micrometers, it demonstrated the charge of phosphorescent material made from commercial plastics, and until [comparable] phosphorescent.

Moreover, the luminous layer was vitrified on the baking conditions (840 degrees C for 10 minutes) of the example 1 of an operation gestalt, and the front face of a luminous layer became smooth.

[0053] Next, when the luminous layer of a sample 13 was thickened to the thickness of about 150 micrometers, it demonstrated phosphorescent. It turned out that the luminous layer of this sample 13 demonstrates phosphorescent by thickness thinner than the luminous layer of a sample 11. Moreover, the luminous layer of a sample 13 became a coarse front face with granulative one on the baking conditions of the example 1 of an operation gestalt, without vitrifying.

[0054] As mentioned above, although it can obtain phosphorescent [which was excellent by manufacturing a luminous layer by the presentation (40 % of the weight of phosphorescent powder, 60 % of the weight of nonlead glass frits) of a sample 3], since it is a split face, it turns out that it is necessary cover the front face with a glass layer, and to make it smooth.

[0055] (Example 3 of an experiment) In this example, it evaluated about the water resisting property of light storage accessories. The light storage accessories of the example 1 of an operation gestalt were left in underwater [25-degree

C] for 24 hours. Moreover, for the comparison, light storage [having exposed the luminous layer] accessories were manufactured without forming a nonlead glass layer, and this was made into the example of a comparison. About this example of a comparison, it was left underwater similarly.

[0056] Consequently, it was the color of a luminous layer in the yellow-green state, and in any way, in the case of the example 1 of an operation gestalt, it is changeless, and the phosphorescent ability which was excellent like underwater trial before was demonstrated to it. Moreover, the underwater dissolution of phosphorescent powder was not accepted, either. On the other hand, in the case of the example of a comparison, it has checked that the front face of a luminous layer discolored white from yellowish green, and phosphorescent powder was dissolving in water.

[0057] (Example 4 of an experiment) In this example, as shown in a table 2, it examined about the water resisting property of light storage accessories. The mixing ratio of the phosphorescent powder and nonlead glass frit which are contained in a luminous layer was changed, and what was covered with the nonlead glass layer about each luminous layer, and the thing which is not covered with a nonlead glass layer were produced. Others are the same as that of the example 1 of an operation gestalt.

[0058] The water boiling test was performed about the obtained light storage accessories. Namely, light storage accessories were thrown into the 100-degree C boiling water, and were boiled for 1 to 4 hours. The surface state of light storage accessories in the meantime was observed visually. And the case where O produced the case where the surface state of a luminous layer did not change, and exfoliation of ** and a luminous layer produced the case where exfoliation is not produced although discoloration was carried out white was judged to be x. The result was shown in a table 2.

[0059] From this table, all the light storage accessories that covered the luminous layer with the nonlead glass layer were not accepted for change in a front face. On the other hand, when a nonlead glass layer was not formed, the luminous layer discolored white and the evil of a luminous layer exfoliating arose.

[0060]

[A table 2]

表 2 ; 耐水性試験

| | 配合 (重量%) | | 煮沸時間及び表面状態 | | | | 判定 |
|----------|----------|---------------|------------|----------|-----------------|--------|----|
| | 蓄光性粉末 | 無鉛ガラス フリット | 1 時間後 | 2 時間後 | 3 時間後 | 4 時間後 | |
| 無鉛ガラス層無し | 5 0 | 5 0 | 変化無し | やや白味を帯びる | 白味を帯びる | 白味を帯びる | △ |
| | 7 0 | 3 0 | やや白味を帯びる | 白味を帯びる | 白色に変化 | 蓄光層が剥離 | × |
| | 9 0 | 1 0 | 白色に変化 | 白色に変化 | 手で擦ると 蓄光層が剥離 | 蓄光層が剥離 | × |
| 無鉛ガラス層有り | 5 0 | 5 0 | 変化無し | 変化無し | 変化無し | 変化無し | ○ |
| | 7 0 | 3 0 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ○ |
| | 9 0 | 1 0 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ○ |

[0061] (Example 5 of an experiment) In this example, as shown in a table 3, it evaluated about the resistance to contamination of light storage accessories. That is, the thickness of a nonlead glass layer was changed among 0-300 micrometers. Phosphorescent powder used that whose mean particle diameter is 10 micrometers. Others produced light storage accessories like the example 1 of an operation gestalt.

[0062] After rubbing the front face with the pencil (pencil degree-of-hardness 2B) and making dirt adhere uniformly about the obtained light storage accessories, it gets wet and the front face of light storage accessories was wiped with the dustcloth. Then, the condition of the dirt of the front face of light storage accessories was observed visually. And the case where remained O in the case where the marks of dirt with a pencil are completely all able to wipe off finely, and the marks of ** and a pencil remained O and the case where dirt remains a little, black in the case where it is able to wipe almost finely was judged to be x. The assessment result was shown in a table 3.

[0063] From this table, dirt stopped easily being able to adhere to the front face of light storage accessories by covering a luminous layer with a nonlead glass layer. Moreover, especially when the thickness of a nonlead glass layer was 20 micrometers or more, dirt was able to be wiped off finely.

[0064]

[A table 3]

表3 ; 汚れ試験

| | 厚み (μm) | 判定 | |
|----------|----------------------|-----------|---|
| 無鉛ガラス層無し | 0 | 跡が黒く残った | × |
| | 5 | やや汚れが残った | △ |
| | 10 | ほぼふき取れた | ○ |
| | 20 | きれいにふき取れた | ◎ |
| | 30 | ↑ | ◎ |
| | 50 | ↑ | ◎ |
| | 100 | ↑ | ◎ |
| | 300 | ↑ | ◎ |

[0065] (Example 6 of an experiment) In this example, as shown in a table 4, the afterglow brightness of light storage accessories was measured. A luminous layer consists of the phosphorescent powder 70 weight section and the nonlead glass frit 30 weight section, and is the same as that of the sample 6 in the above-mentioned example 1 of an experiment. The luminous layer was formed on the surface of the base like the example 1 of an operation gestalt, and the front face was covered with the nonlead glass layer.

[0066] After having left it in the dark place overnight where the obtained light storage accessories are shaded, and removing afterglow thoroughly, it laid for 4 minutes in the bottom with a brightness of 200 luxs, and was kept for 1 - 60 minutes in the dark room after that, and afterglow brightness was measured.

[0067] On the other hand, the same trial was performed using the plastics panel of marketing which contains zinc sulfide as phosphorescent powder for the comparison. The phosphorescent fluorescence material of a commercial plastics panel is zinc sulfide. These measurement results were shown in a table 4. As known in this table, the luminous layer of a sample 6 had the afterglow brightness which was excellent for 10 - 60 minutes. On the other hand, as for the luminous layer of the example of a comparison, the afterglow brightness of 20 minutes after fell.

[0068]

[A table 4]

表4 : 舜光時間

| 暗室保管時間 (分) | 試料 6 (mcd/m^2) | プラスチックパネル (mcd/m^2) |
|---------------|-------------------------------------|--|
| 1 | 565 | 216 |
| 5 | 97 | 43 |
| 10 | 44 | 19 |
| 20 | 31 | 2.5 |
| 60 | 9.6 | 1.5 |

[0069] (Example 7 of an experiment) In this example, it investigated about the phosphorescent ability of the phosphorescent powder at the time of calcinating by neutral atmosphere. First, like the example 1 of an operation gestalt, while forming the luminous layer on the surface of the base, the front face was covered with the nonlead glass layer. Subsequently, these were heated at about 400-500 degrees C in the oxidizing atmosphere, and all the organic binders contained in the luminous layer and the nonlead glass layer were decomposed or burned. Subsequently, about 830 degrees C of light storage accessories were obtained by calcinating for 10 minutes in the neutral atmosphere at a nitrogen furnace.

[0070] Moreover, phosphorescent powder was taken out of the light storage accessories manufactured in this example. The phosphorescent powder after this baking was compared about that phosphorescent ability with the phosphorescent powder before baking. This relative measurement is the same as that of the example 6 of an experiment. Consequently, residual brightness was accepted for after [dark-room standing] about 4 hours.

[0071] Moreover, when phosphorescent ability of intact phosphorescent powder was made into 100% as a result, the phosphorescent ability of the phosphorescent powder used with the light storage accessories of this example is 95%, and showed phosphorescent ability with the almost same both. Therefore, as for the luminous layer of this example, baking by neutral atmosphere also shows that phosphorescent ability does not fall.

[0072] (Example 8 of an experiment) In this example, it investigated about the phosphorescent ability of the phosphorescent powder at the time of calcinating by the reducing atmosphere. First, like the example 1 of an operation gestalt, while forming the luminous layer on the surface of the base, the front face was covered with the nonlead glass layer. Subsequently, light storage accessories were obtained by calcinating these 800 degrees C for 10 minutes at the tunnel mold hydrogen furnace in which the dew-point was managed with the steam.

[0073] The luminous layer after baking was compared about the light storage effectiveness with the luminous layer

before baking. This relative measurement is the same as that of the above-mentioned example 6 of an experiment. Consequently, residual brightness was accepted for after [dark-room standing] about 6 hours.

[0074] Moreover, when phosphorescent ability of intact phosphorescent powder was made into 100%, the phosphorescent ability of the phosphorescent powder used with the light storage accessories of this example was 100%. Therefore, as for the luminous layer of this example, baking by the reducing atmosphere also shows that phosphorescent ability does not fall.

[0075]

[Effect of the Invention] According to this invention, the light storage accessories which were excellent in phosphorescent [usable] and thermal resistance, a water resisting property, surface smooth nature, resistance to contamination, and fanciness out of indoor can be offered.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-273657

(43)公開日 平成10年(1998)10月13日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/64
C 0 3 C 8/02
C 0 4 B 41/86
41/89
C 0 9 K 11/02

識別記号

CPM

F I

C 0 9 K 11/64
C 0 3 C 8/02
C 0 4 B 41/86
41/89
C 0 9 K 11/02

CPM

F

F

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 9 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平9-128056

(22)出願日 平成9年(1997)4月30日

(31)優先権主張番号 特願平9-53805

(32)優先日 平9(1997)1月31日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000244305

鳴海製陶株式会社

愛知県名古屋市緑区鳴海町字伝治山3番地

(72)発明者 杉田 勝志

名古屋市緑区鳴海町字伝治山3番地 鳴海
製陶株式会社内

(72)発明者 鈴木 雅人

名古屋市緑区鳴海町字伝治山3番地 鳴海
製陶株式会社内

(72)発明者 松山 城仁

名古屋市緑区鳴海町字伝治山3番地 鳴海
製陶株式会社内

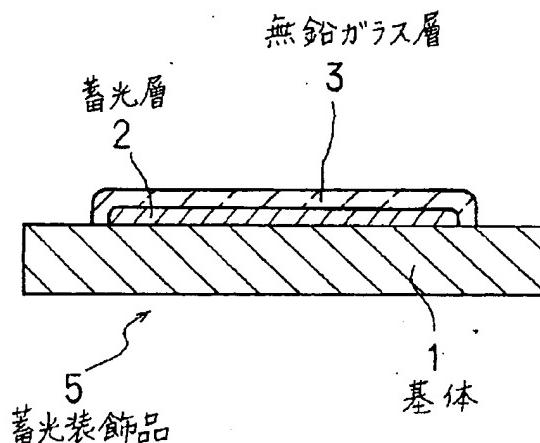
(74)代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54)【発明の名称】蓄光装飾品

(57)【要約】

【課題】 屋内外で使用可能な、蓄光性、耐熱性、耐水性、表面平滑性、耐汚性及び装飾性に優れた蓄光装飾品を提供する。

【解決手段】 基体1の表面に、蓄光性蛍光材と無鉛ガラスフリットを含有する蓄光層2を形成してなるとともに、該蓄光層の表面を無鉛ガラス層により被覆してなる。蓄光層は、好ましくは蓄光性蛍光材が35~95重量部、無鉛ガラスフリットが65~5重量部よりなり、蓄光層の厚みは30~800μmで、無鉛ガラス層の厚みは10~300μmである。基体は、陶器、磁器、ガラス、結晶化ガラス、ほうろうなどがある。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体の表面に、蓄光性粉末と無鉛ガラスフリットとを含有する蓄光層を形成してなるとともに、該蓄光層の表面を無鉛ガラス層により被覆したことを特徴とする蓄光装飾品。

【請求項2】 請求項1において、上記蓄光層は、蓄光性粉末が35～95重量部、無鉛ガラスフリットが65～5重量部よりなることを特徴とする蓄光装飾。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記無鉛ガラス層の厚みは、上記蓄光性粉末の粒径と同じか又は該粒径よりも大きいことを特徴とする蓄光装飾品。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項において、上記蓄光層の厚みは、30～800μmであることを特徴とする蓄光装飾品。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項において、上記無鉛ガラス層の厚みは、10～300μmであることを特徴とする蓄光装飾品。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項において、上記基体は、陶器、磁器、ほうろう、ガラス又は結晶化ガラスのいずれかであることを特徴とする蓄光装飾品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【利用分野】 本発明は、屋内外で使用可能な、耐熱性、耐水性、表面平滑性に優れた蓄光装飾品に関する。

【0002】

【従来技術】 蓄光性とは、蛍光灯や太陽光線の光エネルギーを蓄積し、暗闇の中で残光を保持する性質である。この技術を使用したものとしては、たとえば蓄光安全標識板がある。蓄光安全標識板とは避難・誘導標識、救護標識、危険・禁止標識などで、これらは、もっぱら塩化ビニルなどの合成樹脂よりなる基体の表面に蓄光性粉末を塗布して蓄光層を形成したものである。また、特開平4-1405号公報には、蓄光による安全標識として、合成樹脂、紙等の壁装材に蓄光性粉末を塗布した蓄光性壁装材が提案されている。上記蓄光性粉末としては、従来、例えは、螢光を発する硫化亜鉛粉末等がある。

【0003】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の蓄光性部材は、合成樹脂、紙製の壁装材などの可燃物である。そのため、これらの表面に、蓄光層を形成させて蓄光安全標識板を作製した場合、突然の停電時には蓄光層が安全標識として効力を発揮するが、火災時には蓄光層が可燃物とともに溶融または焼失てしまい、安全標識としての効果は得られない。

【0004】 また、合成樹脂などは、燃焼する際、人体に有害な煙が発生することがあり、避難者がこの煙により被害に遭うおそれがある。また、不燃物であるセラミックス板の表面に合成樹脂で蓄光層を形成しても、合成樹脂で形成された蓄光層は、上記と同様に火災時に溶融

又は焼失してその効果を発揮せず、有害煙が発生する等の問題が生ずる。

【0005】 そこで、安全な蓄光装飾体を得るために、不燃物であるセラミック基板の上に、蓄光性粉末をガラスフリットとともに塗布し焼き付けることにより、蓄光層を不燃化することが考えられる。例えば、蓄光性粉末を使用したセラミックス製品についても、近年いろいろと提案されている。たとえば、特開昭60-226959号公報では、陶磁器タイルの表面に蓄光性粉末を含有する合成樹脂層を形成したタイルが提案されている。

【0006】 しかしながら、蓄光性粉末は、酸化雰囲気中で焼成すると蓄光力が非常に弱くなってしまうおそれがある。従って、蓄光性粉末を、セラミックスなどの基体に空気中でそのまま焼き付ける場合には、蓄光効果のある蓄光層を形成することはできない。

【0007】 そこで、蓄光性粉末を酸化させないで焼成する手段として、釉薬に混ぜて焼成することが提案されている（特開昭58-173182号公報、特開平8-165140号公報）。しかし、釉薬の場合、1000°C以上の高温で、少なくとも30分から1時間は焼成しなければならない。また、蛍光性蓄光体は、酸化されやすいだけでなく、長時間の高温に対しても弱い。そのため、蓄光性粉末を釉薬に混ぜて焼成すると、充分な蓄光効果が得られないという問題がある。

【0008】 さらに、釉薬の場合、基体の表面全体を蓄光層で覆うには有効であるが、基体の表面に、部分的に繊細な文字や模様を蓄光層により形成したり、蓄光層と蓄光しない装飾層とを自在に作り分けたりすることができない。また、蓄光層を任意な層厚に自在に形成することが困難である。

【0009】 また、蓄光性粉末は、微粉末化すると、蓄光性が低下し、場合によっては、蓄光性を失ってしまう。そのため、蓄光性粉末は微粉化せずに、平均粒径5～50μm程度の比較的大きい状態のままで、基体に焼き付ける必要がある。しかし、微粉化していない蓄光性粉末を用いた場合には、蓄光装飾品の表面平滑性が得られず、汚れが付着しやすい。

【0010】 さらに、蓄光性粉末は、耐水性が弱い。従って、蓄光性粉末が露出した状態で、水に触れるおそれのある屋外やプールで使用することができない。

【0011】 本発明はかかる従来の問題点に鑑み、屋内外で使用可能な、耐熱性、耐水性、表面平滑性に優れた、蓄光装飾品を提供しようとするものである。

【0012】

【課題の解決手段】 請求項1の発明は、基体の表面に、蓄光性粉末と無鉛ガラスフリットとを含有する蓄光層を形成してなるとともに、該蓄光層の表面を無鉛ガラス層により被覆したことを特徴とする蓄光装飾品である。

【0013】 本発明において、もっとも注目すべきこと

は、蓄光性粉末と無鉛ガラスフリットとを含有する蓄光層を、無鉛ガラス層で被覆していることである。

【0014】次に、本発明の作用及び効果について説明する。本発明の蓄光装飾品は、蓄光性粉末を含有する蓄光層を、無鉛ガラス層で被覆している。そのため、基体にこれらを焼成する際に、蓄光性粉末の酸化を抑制することができる。それ故、酸化雰囲気で焼成しても、蓄光効果を失うことがない。従って、本発明の蓄光装飾品は、焼成前と同等の蓄光効果を得ることができ、耐熱性に優れている。

【0015】また、蓄光層は無鉛ガラス層で被覆されている。よって、本発明の蓄光装飾品は、空気や水にさらされることがないので、蓄光性粉末の酸化を抑制することができる。従って、本発明の蓄光装飾品は、屋外や水辺でも蓄光効果が低下することなく使用することができる。

【0016】また、蓄光層を被覆するガラス層として、有鉛ガラスを用いた場合には、蓄光性粉末が黒変し、蓄光性が低下するおそれがある。しかし、本発明においては、鉛を含有していない無鉛ガラス層により蓄光層を被覆しているため、蓄光層が黒変することではなく、優れた蓄光性を発揮する。

【0017】さらに、蓄光層が無鉛ガラス層で被覆されているため、蓄光装飾品の表面はザラつくことなく、裏面平滑性にすぐれている。従って、表面に汚れが付着しにくい。また、汚れが付着した場合でも、ふき取るなどで簡単に汚れを取り除くことができ、耐汚性が強い。

【0018】蓄光層は、基体上に直接印刷、スプレーあるいは刷毛塗りで形成するか、あるいはあらかじめ用意した転写紙で転写することにより形成する。従って、任意の箇所に、任意の大きさや形で形成することができる。また、模様や文字等のパターンをあらわすこともできる。さらに、蓄光層あるいは無鉛ガラス層は、任意に選択した層厚を形成することができる。

【0019】このように、本発明によれば、屋内外で使用可能な、蓄光性、耐熱性、耐水性、表面平滑性、耐汚性、装飾性に優れた蓄光装飾品を提供することができる。

【0020】次に、請求項2の発明のように、上記蓄光層は、蓄光性粉末が35～95重量部、無鉛ガラスフリットが65～5重量部よりなることが好ましい。これにより、優れた蓄光性を発揮することができる。一方、蓄光性粉末が35重量部未満の場合、あるいは無鉛ガラスフリットが65重量部を超える場合には、蓄光層の蓄光作用が弱くなるおそれがある。また、蓄光性粉末が95重量部を超える場合、あるいは無鉛ガラスフリットが5重量部未満の場合には、蓄光性粉末が酸化し、蓄光層が白色化してしまい蓄光効果が得られないおそれがある。さらに好ましくは、蓄光性粉末が40～90重量部、無鉛ガラスフリットが60～10重量部である。この範囲

であればより優れた蓄光効果が得られる。

【0021】請求項3の発明のように、上記無鉛ガラス層の厚みは、上記蓄光性粉末の粒径と同じか又は該粒径よりも大きいことが好ましい。ここに、上記蓄光性粉末の粒径とは、蓄光性粉末の平均粒径をいう。これにより、無鉛ガラス層は、蓄光性粉末の表面全体を被覆することになり、蓄光層の表面平滑性、耐熱性、耐水性が更に向上する。

【0022】請求項4の発明のように、上記蓄光層の厚みは、30～800μmであることが好ましい。30μmより薄いと、充分な蓄光効果が得られないおそれがある。また、800μmより厚い場合には、人間が認識可能な蓄光効果が飽和となり、更なる蓄光効果の向上が得られないおそれがある。また、高価な多量の蓄光性粉末を必要とすることから、蓄光装飾品のコストが高くなるおそれがある。さらに好ましくは50～500μmの範囲である。この範囲であれば、蓄光層の形成が容易で、充分な蓄光効果を得ることができる。

【0023】請求項5の発明のように、上記無鉛ガラス層の厚みは、10～300μmであることが好ましい。これにより、蓄光装飾品の蓄光作用を効果的に発揮することができる。蓄光層を被覆する無鉛ガラス層の厚みは、上述したように蓄光性粉末の粒径よりも大きくする必要がある。従って、10μmより薄い場合には、蓄光性粉末を十分に被覆することができないおそれがある。また、300μmより厚い場合には、蓄光効果の向上が得られないおそれがある。被覆される蓄光性粉末の粒径から、好ましくは、無鉛ガラス層の厚みは20～300μmである。この範囲であれば、十分に蓄光性粉末を被覆することができる。

【0024】上記蓄光性粉末の平均粒径は、5～50μmであることが好ましい。これにより、優れた蓄光作用を発揮できる。一方、5μm未満の場合には、蓄光層の蓄光作用が低下するおそれがある。また、50μmを超える場合には、蓄光装飾品の表面平滑性が低下するおそれがある。

【0025】上記蓄光性粉末としては、アルミニ酸ストロンチウム、アルミニ酸カルシウムに賦活剤としてユーロピウム、デスプロシウムを添加したもの、硫化亜鉛に銅、コバルトを賦活剤として添加したもの、などの材料がある。

【0026】上記無鉛ガラスフリットは、蓄光層において、蓄光性粉末をつなぐ接着剤としての役割を果たす。この無鉛ガラスフリットは、例えば、鉛やカドミウムを含まないホウケイ酸系のガラスフリット、ソーダ石灰系のガラスフリット、アルミノケイ酸塩系のガラスフリット、ホウ酸塩系のガラスフリット、リン酸塩系のガラスフリット、アルミニ酸塩系のガラスフリットなどを用いることが好ましい。

【0027】上記無鉛ガラス層は、例えば、鉛やカドミ

ウムを含まない上記無鉛ガラスフリットと同じ組成からなることが好ましい。これにより、800°C前後の低温で焼成でき、良好な被覆層を形成することができる。

【0028】また、請求項6の発明のように、上記基体は、陶器、磁器、ほうろう、ガラス又は結晶化ガラスのいずれかであることが好ましく、また、これらの他に、セラミック等を用いることもできる。

【0029】上記基体は、板状体に限るものではなく、上記蓄光装飾体となる物体自体の形状を有するもの（たとえば、飲食器、花器の形状）をも意味する。この蓄光装飾品の用途例としては、たとえば、安全標識板、飲食器、ほうろうキッチン、調理用具、鍋、花器、置物、玩具、衛生陶器、碍子などの電気用具、タイル、ファインセラミックス機能材料などがある。

【0030】本発明の蓄光装飾品を製造するにあたっては、まず、所望形状の基体の表面に蓄光層を形成する。即ち、蓄光性粉末、無鉛ガラスフリットおよび有機バインダーを混合し、蓄光性粉末含有ペーストを作製する。この蓄光性粉末含有ペーストを基体の上に、直接スクリーン印刷するか、筆で塗るか、スプレー等で塗布するか、あるいは転写紙を作製し基体上に転写するかなどの手段により、基体の表面に蓄光層を形成する。

【0031】次に、蓄光層の表面に無鉛ガラス層を形成する。即ち、無鉛ガラスフリットと有機バインダーとを混合して無鉛ガラスペーストを作製し、上記蓄光層の上に、直接スクリーン印刷するか、筆で塗るか、スプレー等で塗布するか、あるいは転写紙を作製して基体上に作製された蓄光層に転写するかなどの被膜形成手段により、無鉛ガラス層を形成する。その後、これらを、ガラスフリットのガラス化温度以上の温度（たとえば600°C～850°C）で焼成して、蓄光装飾品を得る。

【0032】上記基体上に蓄光層を形成した後は、常温で乾燥し、次いで、該蓄光層上に無鉛ガラス層を形成させ、その後焼成することが好ましい。これにより、焼成回数を減らし、コストを低減させることができる。なお、上記の蓄光性粉末含有ペースト及び無鉛ガラスペーストに含まれる有機バインダーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース（以下、CMCという）、メチルセルロース、エチルセルロース、アクリル樹脂、ブチラール樹脂等を用いることができる。

【0033】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる蓄光装飾品について、図1を用いて説明する。本例の蓄光装飾品は、図1に示すごとく、基体1の表面に蓄光層2を形成し、その表面を無鉛ガラス層3により被覆したものである。蓄光層2は、蓄光性粉末と無鉛ガラスフリットとを含有する。基体1としては、磁器製タイルを用いる。

【0034】次に、蓄光装飾品の製造方法について説明

する。まず、蓄光性蛍光剤50重量部と、無鉛ガラスフリット50重量部と、有機バインダー60重量部とを混合して、蓄光性粉末含有ペーストを作製した。蓄光性粉末は、アルミニウムストロンチウムにユーロピウム、デスプロシウムを賦活剤として添加したものを使用した。無鉛ガラスフリットとしては、鉛やカドミウムを含まないホウケイ酸系のガラスフリットを用いた。有機バインダーとしては、アクリル系樹脂を有機溶剤に溶解したものを使いた。次に、この蓄光性粉末含有ペーストを、磁器製タイルの表面に、スクリーン印刷により印刷して、蓄光層を形成し、乾燥した。

【0035】次に、無鉛ガラスフリットと有機バインダーとを混合し、無鉛ガラスペーストを作製した。無鉛ガラスフリットは、鉛やカドミウムを含まないホウケイ酸系のガラスからなる。有機バインダーとしては、アクリル系樹脂を有機溶媒に溶解したものを使いた。次いで、この無鉛ガラスペーストを、上記蓄光層上にスクリーン印刷で印刷し、無鉛ガラス層を形成した。

【0036】これを、酸化雰囲気で840°Cを10分間保持して焼成し、蓄光装飾品を得た。このとき、無鉛ガラス層は、蓄光層の表面だけでなく、側面も覆った状態であった。また、蓄光性装飾品における蓄光層の厚みは200μm、無鉛ガラス層の厚みは100μmであった。

【0037】このようにして得た、本例にかかる蓄光装飾品は、火炎に曝しても劣化がなく、また高温水中に長時間浸漬しても何の変化もなく、優れた蓄光性を発揮した。また、その表面は、たとえば通常の磁器食器のように平滑であった。

【0038】また、本例の蓄光装飾品を室内、地下道の壁面に一定間隔に貼り付けた。そして、蓄光装飾品に、一般に使用されている照明の明るさ（例えば、1000ルックス）の下に30分間放置し、その後照明を消した。その結果、タイルは、残光を保ち、人間の目によつてもはっきりと認識できた。認識可能時間は、約4時間であった。

【0039】実施形態例2

本例の蓄光装飾品は、図2に示すごとく、蓄光安全標識板である。即ち、上記蓄光装飾品1は、基体10の表面に、安全標識を表す文字、图形、記号等からなるパターン11が形成されている。このパターン11は緑色の絵具層40からなる。パターン11の周囲の余白12は、蓄光層20により形成されている（図5参照）。蓄光層20は、その表面が無鉛ガラス層30により被覆されている。基体10としては、磁器製タイルを用いる。

【0040】次に、本例の蓄光装飾品の製造方法について説明する。まず、図3に示すごとく、基体10の表面に、緑色の絵具をスクリーン印刷して、厚み10μmの絵具層40でパターン11を形成した。次いで、図4に示すごとく、基体10の表面における、余白12の部分

に、実施形態例1と同様の蓄光材含有ペーストをスクリーン印刷して、厚み $100\mu\text{m}$ の蓄光層20を形成した。

【0041】次いで、図5に示すごとく、蓄光層20の表面に、無鉛ガラスベーストをスクリーン印刷して、厚み $90\mu\text{m}$ の無鉛ガラス層30を形成した。次いで、これらを酸化雰囲気で 840°C を10分間保持して焼成した。焼成することにより、無鉛ガラス層は流れ、蓄光層20の側面を覆った。以上により、図2に示す上記蓄光装飾品51を得た。

【0042】本例の蓄光装飾品は、蓄光層20からなる余白12が、暗闇において残光を保持し、安全標識としての役割を果たした。また、屋内外で使用可能で、耐熱性、耐水性、表面平滑性にも優れていた。

【0043】また、本例の蓄光装飾品を室内、地下道の壁面に一定間隔に貼り付けた。そして、蓄光装飾品に、一般に使用されている照明の明るさ（例えば、1000ルックス）の下に30分間放置し、その後照明を消した。その結果、タイルは、暗闇の中で、残光を保ち、人間の目によってはっきりと認識できた。認識可能時間は、約4時間であった。

【0044】このことから、本例の蓄光装飾品は、地震等の緊急非常事態の際に、電源が切れて照明不能となった場合にも、緊急非常事態の道しるべとして十分に使用することができることがわかる。なお、本例においては絵具層40は緑色であるが、絵具の種類を変えることによりあらゆる色を付与することができる。

【0045】実施形態例3

本例の蓄光装飾品は、図6に示すごとく、蓄光層200で形成された絵柄を焼き付けた照明器具である。即ち、上記蓄光装飾品52は、基体100の表面に、装飾模様110を形成している。この装飾模様110は、蓄光層200から形成されている。また、図7に示すごとく、蓄光層200は、その表面が無鉛ガラス層300により被覆されている。基体100としては、乳白色ガラスからなり、その形状は帽子（キャップ）型である。

【0046】上記の蓄光性照明器具を製造するに当たっ*

表1：蓄光作用

| 試料 No. | (重量%) | | | | | | | | | |
|-----------|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 蓄光性粉末 | 30 | 35 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 95 | 99 |
| 無鉛ガラスフリット | 70 | 65 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 5 | 1 |
| 蓄光作用 | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ |

【0051】（実験例2）本例においては、蓄光層の中の蓄光性粉末の含有比と蓄光作用について試験を行った。蓄光性粉末30重量部と無鉛ガラスフリット70重量部とからなる蓄光層を基体に形成し、これを試料11※50

*では、蓄光性粉末70重量部と低融点無鉛ガラスフリット30重量部とからなる蓄光層を、スクリーン印刷により転写用の台紙に印刷した。さらに、蓄光層を覆うように無鉛ガラス層を印刷し、 $70\mu\text{m}$ の膜厚の蓄光層の上に、 $70\mu\text{m}$ の膜厚の無鉛ガラス層からなる転写紙を作製した。作製した蓄光転写紙を基体に転写し、約 600°C で10分熱処理して、照明用グローブ53を得た。当該照明用グローブ53を照明器具の本体54に取り付け、本例の蓄光装飾品52とした。図6において、符号10 54 9は、照明器具の脚である。

【0047】本例の蓄光装飾照明器具を20Wの白熱灯で20分点灯した後、照明を消した。その結果、点灯時は殆ど見えなかった、蓄光層200で形成された装飾模様110が、暗闇の中で、鮮やかに残光を示し浮かび上がった。また本例の蓄光装飾品52は、照明器具としては十分な、耐熱性を有し、耐水性、表面平滑性、装饰性にも優れていた。なお、本例においては、基体100の表面は乳白色としたが、着色を施すこともできる。

【0048】（実験例1）本例においては、表1に示すごとく、蓄光装飾品の蓄光作用を評価した。蓄光性粉末と無鉛ガラスフリットとの混合比を変えて、蓄光層を基体表面に形成し、その表面を無鉛ガラス層により被覆した。その他は、実施形態1と同様である。得られた蓄光装飾品を、試料1～10とした。

【0049】これらの蓄光作用について、目視により評価した。評価方法は、これを1000ルックスの下に30分放置し、その後照明を消し30分間放置した。そのときの蓄光作用について、鮮やかな残光を呈した場合を○、輪郭をはっきりと確認できた場合を◎、輪郭がぼんやり確認できた場合を△、残光を呈しなかった場合を×とした。得られた評価結果を表1に示した。同表より知られるように、すべての蓄光装飾品について蓄光作用は認められた。また、試料3～8は、特に優れた蓄光効果があった。

【0050】

【表1】

※とした。また、蓄光性粉末40重量部と無鉛ガラスフリット60重量部とからなる蓄光層を基体に形成し、これを試料13とした。本例における試料11、13の蓄光層は、上記の実験例1における試料1、3の蓄光層と同

一組成である。

【0052】まず、試料1の蓄光層は、厚み300μm程度まで厚くすると、蓄光性を発揮した。また、厚み500μm程度まで厚くすると、市販のプラスチック製の蓄光材料と同程度まで蓄光性を発揮した。また、蓄光層は、実施形態例1の焼成条件(840°Cで10分間)でガラス化し、蓄光層の表面は滑らかになった。

【0053】次に、試料1の蓄光層は、厚み150μm程度まで厚くすると、蓄光性を発揮した。この試料1の蓄光層は、試料1の蓄光層よりも薄い厚みで蓄光性を発揮することが分かった。また、試料1の蓄光層は、実施形態例1の焼成条件では、ガラス化せずに、ザラザラで粗い表面となった。

【0054】以上より、試料3の組成(蓄光性粉末40重量%、無鉛ガラスフリット60重量%)で蓄光層を製造することにより、侵れた蓄光性を得ることができるが、粗面であるため、その表面をガラス層で被覆して平滑にする必要があることがわかる。

【0055】(実験例3)本例においては、蓄光装飾品の耐水性について評価した。実施形態例1の蓄光装飾品を25°Cの水中に24時間放置した。また、比較のために、無鉛ガラス層を形成することなく蓄光層を露出させたままの蓄光装飾品を製造し、これを比較例とした。この比較例についても、同様に水中に放置した。

【0056】その結果、実施形態例1の場合には、蓄光層の色は黄緑色のままであり、何ら変化はなく、水中試*

表2: 耐水性試験

| | 配合(重量%) | | 煮沸時間及び表面状態 | | | | 判定 |
|----------|---------|-----------|------------|----------|-------------|--------|----|
| | 蓄光性粉末 | 無鉛ガラスフリット | 1時間後 | 2時間後 | 3時間後 | 4時間後 | |
| 無鉛ガラス層無し | 50 | 50 | 変化無し | やや白味を帯びる | 白味を帯びる | 白味を帯びる | △ |
| | 70 | 30 | やや白味を帯びる | 白味を帯びる | 白色に変化 | 蓄光層が剥離 | × |
| | 80 | 10 | 白色に変化 | 白色に変化 | 手で擦ると蓄光層が剥離 | 蓄光層が剥離 | × |
| 無鉛ガラス層有り | 50 | 50 | 変化無し | 変化無し | 変化無し | 変化無し | ○ |
| | 70 | 30 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ○ |
| | 90 | 10 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ○ |

【0061】(実験例5)本例においては、表3に示すごとく、蓄光装飾品の耐汚性について評価した。即ち、無鉛ガラス層の厚みを0~300μmの間で変化させた。蓄光性粉末は平均粒径が10μmのものを用いた。その他は、実施形態例1と同様に蓄光装飾品を作製した。

【0062】得られた蓄光装飾品について、その表面を鉛筆(鉛筆硬度2B)でこすり均等に汚れを付着させた後、濡れ雑巾で蓄光装飾品の表面を拭きとった。その後、蓄光装飾品の表面の汚れの状態を目視で観察した。※

* 駿前と同様に侵れた蓄光性能を発揮した。また、蓄光性粉末の水中への溶解も認められなかった。一方、比較例の場合には、蓄光層の表面が黄緑色から白色に変色して、蓄光性粉末が水に溶解しているのが確認できた。

【0057】(実験例4)本例においては、表2に示すごとく、蓄光装飾品の耐水性について試験を行った。蓄光層に含まれる蓄光性粉末と無鉛ガラスフリットとの混合比を変えて、それぞれの蓄光層について無鉛ガラス層により被覆したものと、無鉛ガラス層により被覆しないものとを作製した。その他は、実施形態例1と同様である。

【0058】得られた蓄光装飾品について、水煮沸試験を行った。即ち、蓄光装飾品を100°Cの沸騰水に投入し、1~4時間煮沸した。その間の蓄光装飾品の表面状態を目視にて観察した。そして、蓄光層の表面状態が変化しなかった場合を○、白色に変色はしたが剥離は生じなかった場合を△、蓄光層の剥離が生じた場合を×と判定した。その結果を、表2に示した。

【0059】同表より、蓄光層を無鉛ガラス層により被覆した蓄光装飾品は、すべて表面に変化は認められなかった。一方、無鉛ガラス層を形成しない場合には、蓄光層が白色に変色したり、また蓄光層が剥離する等の弊害が生じた。

【0060】

【表2】

40※そして、鉛筆による汚れの跡が全く残らずきれいに拭き取れた場合を○、ほぼきれいに拭きとれた場合を○、やや汚れが残った場合を△、鉛筆の跡が黒く残った場合を×と判定した。評価結果を表3に示した。

【0063】同表より、無鉛ガラス層により蓄光層を被覆することにより、蓄光装飾品の表面に汚れが付着し難くなった。また、無鉛ガラス層の厚みが20μm以上の場合には、特に汚れをきれいに拭き取ることができた。

【0064】

【表3】

表3: 汚れ試験

| | 厚み(μm) | 判定 | |
|----------|--------|-----------|---|
| 無鉛ガラス層無し | 0 | 跡が黒く残った | × |
| | 5 | やや汚れが残った | △ |
| | 10 | ほぼふき取れた | ○ |
| | 20 | きれいにふき取れた | ◎ |
| | 30 | ↑ | ◎ |
| | 50 | ↑ | ◎ |
| | 100 | ↑ | ◎ |
| | 300 | ↑ | ◎ |

【0065】(実験例6) 本例においては、表4に示すごとく、蓄光装飾品の残光輝度を測定した。蓄光層は、蓄光性粉末70重量部と、無鉛ガラスフリット30重量部とからなり、上述の実験例1における試料6と同様である。蓄光層は、実施形態1と同様に基体の表面に形成し、その表面は無鉛ガラス層により被覆した。

【0066】得られた蓄光装飾品を遮光した状態で暗所に一晩放置して残光を完全に除去したのち、200ルクスの明るさの下に4分間置置し、その後暗室に1~60分間保管し、残光輝度を測定した。

*20

表4: 蓄光時間

| 暗室保管時間 (分) | 試料6 (mc d/m ²) | プラスチックパネル (mc d/m ²) |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 565 | 216 |
| 5 | 97 | 43 |
| 10 | 44 | 19 |
| 20 | 31 | 2.5 |
| 60 | 9.6 | 1.5 |

【0069】(実験例7) 本例においては、中性雰囲気で焼成した場合の蓄光性粉末の蓄光性能について調べた。まず、実施形態1と同様に、基体の表面に蓄光層を形成するとともにその表面を無鉛ガラス層により被覆した。次いで、これらを酸化雰囲気中で約400~500°Cで加熱して、蓄光層及び無鉛ガラス層の中に含まれている有機バインダーをすべて分解又は燃焼させた。次いで、窒素炉による中性雰囲気にて約830°C、10分焼成することにより、蓄光装飾品を得た。

【0070】また、本例において製造した蓄光装飾品の中から蓄光性粉末を取り出した。この焼成後の蓄光性粉末を、焼成前の蓄光性粉末とともに、その蓄光性能について比較測定した。この比較測定は、実験例6と同様である。その結果、暗室静置後約4時間残存輝度が認められた。

【0071】また、その結果、未使用の蓄光性粉末の蓄光性能を100%とした場合、本例の蓄光装飾品で使用した蓄光性粉末の蓄光性能は95%であり、両者はほぼ同様の蓄光性能を示した。従って、本例の蓄光層は、中性雰囲気での焼成によても蓄光性能は低下しないことがわかる。

* 【0067】一方、比較のために、蓄光性粉末として硫化亜鉛を含有する市販のプラスチックパネルを用いて同様の試験を行った。市販のプラスチックパネルの蓄光性蛍光材は硫化亜鉛である。これらの測定結果を表4に示した。同表より知られるように、試料6の蓄光層は、10~60分間優れた残光輝度を有していた。一方、比較例の蓄光層は、20分後の残光輝度が低下した。

【0068】

【表4】

【0072】(実験例8) 本例においては、還元性雰囲気で焼成した場合の蓄光性粉末の蓄光性能について調べた。まず、実施形態1と同様に、基体の表面に蓄光層を形成するとともにその表面を無鉛ガラス層により被覆した。次いで、これらを、水蒸気にて露点が管理されたトンネル型水素炉で、800°C、10分焼成することにより、蓄光装飾品を得た。

【0073】焼成後の蓄光層を、焼成前の蓄光層とともに、蓄光効果について比較測定した。この比較測定は、上記の実験例6と同様である。その結果、暗室静置後約6時間残存輝度が認められた。

【0074】また、未使用の蓄光性粉末の蓄光性能を100%とした場合、本例の蓄光装飾品で使用した蓄光性粉末の蓄光性能は100%であった。従って、本例の蓄光層は、還元性雰囲気での焼成によっても蓄光性能は低下しないことがわかる。

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、屋内外で使用可能な、蓄光性、耐熱性、耐水性、表面平滑性、耐汚性、装飾性に優れた蓄光装飾品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

※50

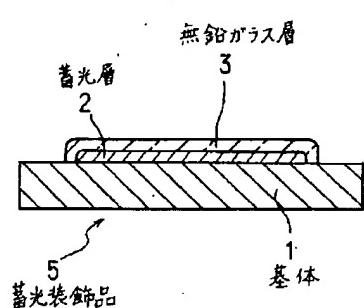
13

- 【図1】実施形態例1の蓄光装飾品の断面図。
 【図2】実施形態例2の蓄光装飾品の斜視図。
 【図3】実施形態例2における、絵具層を印刷した基体の断面図。
 【図4】図3に続く、蓄光層を印刷した基体の断面図。
 【図5】図4に続く、無鉛ガラス層を印刷した基体の断面図。
 【図6】実施形態例3の蓄光装飾品の斜視図。
 【図7】実施形態例3の蓄光装飾品の断面図。

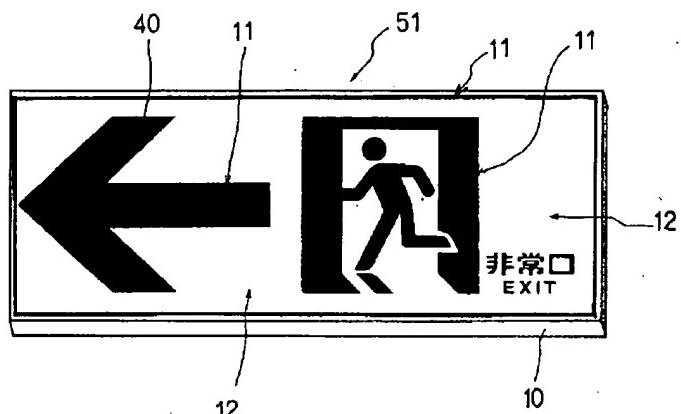
14

- 【符号の説明】
 1, 10, 100... 基体,
 11... パターン,
 110... 装飾模様,
 12, 120... 余白,
 2, 20, 200... 蓄光層,
 3, 30, 300... 無機ガラス層,
 40... 絵具層,
 5, 51, 52... 蓄光装飾品,

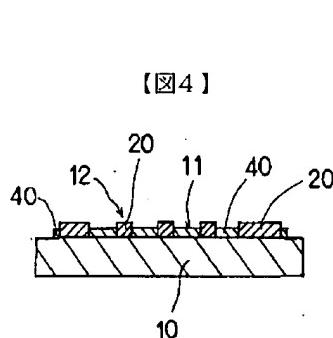
【図1】



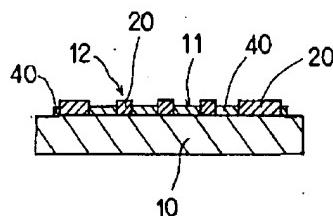
【図2】



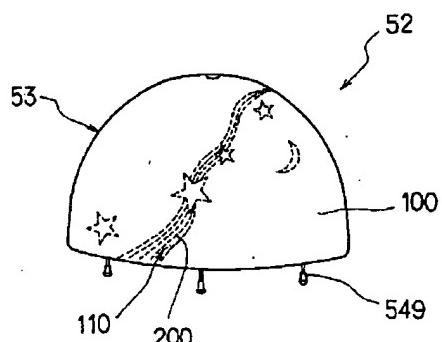
【図3】



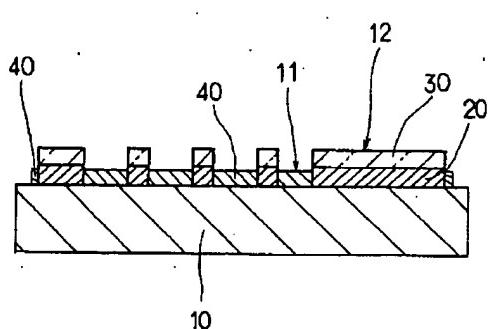
【図4】



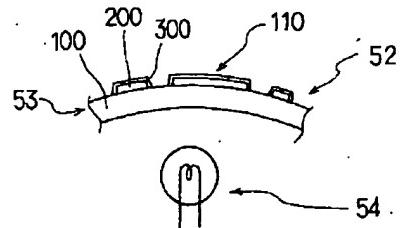
【図6】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

C 09 K 11/08

識別記号

F I

C 09 K 11/08

G